

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-275085

(43)公開日 平成5年(1993)10月22日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/68
4/74

A
B

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-66781

(22)出願日 平成4年(1992)3月25日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 板川 和俊

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 高橋 勝弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 鈴木 康彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小銀治 明 (外2名)

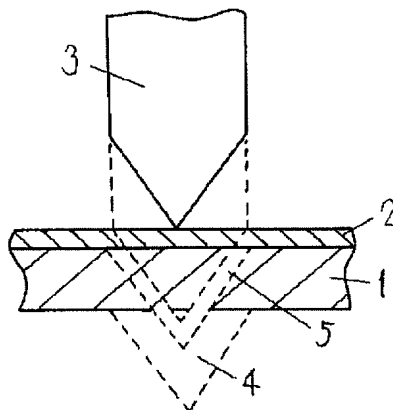
(54)【発明の名称】 鉛蓄電池用格子体の製造法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 Pb-Ca-Sn合金の連続鋳造体の片面に、Pb-SnまたはPb-Sn-Sb合金の薄膜を重ね合わせて一体化した鉛合金シートをダイスまたはロータリーカッターでエキスパンド加工して格子体を作製する際、薄膜の部分的な剥離を防止して格子体における薄膜の効果を向上させることができる鉛蓄電池用エキスパンド格子体の製造法を提供する。

【構成】 Pb-Ca-Sn合金の連続鋳造体1の片面に、Pb-SnまたはPb-Sn-Sb合金からなる薄膜2を重ね合わせ、冷間圧延して一体化させた鉛合金シートを作製し、この鉛合金シートを薄膜を一体化した面から他面に向けてダイスまたはロータリーカッター3でエキスパンド加工する。

1---Pb-Ca-Sn合金の連続鋳造体
2---Pb-Sn-Sb合金の薄膜
3---ダイスまたはロータリーカッター
4---エキスパンド加工した連続鋳造体
5---エキスパンド加工した薄膜



【特許請求の範囲】

【請求項1】鉛-カルシウム-錫（Pb-Ca-Sn）合金の連続铸造体の片面に鉛-錫（Pb-Sn）あるいは鉛-錫-アンチモン（Pb-Sn-Sb）合金の薄膜を重ね合わせ、これらを冷間圧延して薄膜と铸造体が一体化した鉛合金シートを作製した後、この鉛合金シートを、前記薄膜が一体化された面から他面に向けてダイスまたはロータリーカッターでエキスパンド加工する鉛蓄電池用格子体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、鉛蓄電池のとくにそのエキスパンド格子体の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、鉛蓄電池用の格子体としては鉛-アンチモン-ヒ素（Pb-Sb-As）系合金が用いられていたが、この合金を格子体に用いた電池では過充電による電解液の減少やアンチモン（Sb）による自己放電の問題があり、近年、鉛-カルシウム-錫（Pb-Ca-Sn）系合金が格子体として用いられるようになった。

【0003】Pb-Ca-Sn合金を格子体に用いた鉛蓄電池はPb-Sb-As合金を格子体に用いた鉛蓄電池に比べ、電解液の減少や自己放電を防止することができ、メンテナンスフリー化に適しているが、過放電放置後の充電受入性や深い充放電を行うサイクル寿命特性には問題があった。

【0004】これらの原因は、格子体と活物質との界面に不動態膜が生成されることにあるが、この問題を解決するために格子体の表面にSnやSbを多く含む層を設ける技術が提案されている。具体的には、鉛-カルシウム-錫（Pb-Ca-Sn）系合金の連続铸造体の片面に鉛-錫（Pb-Sn）あるいは鉛-錫-アンチモン

（Pb-Sn-Sb）合金の薄膜を重ねて、これらを冷間圧延して一体化した鉛合金シートを作製し、この鉛合金シートをダイスまたはロータリーカッターでエキスパンド加工してエキスパンド格子体を作製するものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Pb-Ca-Sn合金の連続铸造体の片面にPb-SnあるいはPb-Sn-Sb合金を重ねて圧延一体化させ、これをエキスパンド加工した格子体を電池に用いると、電池特性に大きなバラツキが生じていた。

【0006】この原因として、エキスパンド加工の方法が図2に示すような方法であることが考えられる。

【0007】すなわち、図2に示したようにPb-Ca-Sn合金の連続铸造体1の片面にPb-SnあるいはPb-Sn-Sb合金の薄膜2を重ねてこれらを冷間圧延して铸造体と薄膜が一体化した鉛合金シートを作製し

た後、この鉛合金シートにおいて薄膜2を一体化した面とは反対の面からダイスあるいはロータリーカッター3によりエキスパンド加工するものである。

【0008】これにより、エキスパンド加工した铸造体4の表面ではエキスパンド加工時に薄膜5の剥離6が起こり、部分的に格子体の表面に薄膜が一体化されていない面が生じて格子体における薄膜の効果にバラツキが生じたと考えられる。

【0009】本発明はこのような課題を解決するものであり、Pb-Ca-Sn合金の連続铸造体の片面にPb-SnあるいはPb-Sn-Sb合金の薄膜を重ね合わせ、これらを一体化した鉛合金シートにダイスあるいはロータリーカッターを挿入してエキスパンド格子体を作製するときに、薄膜が格子体から剥離することによる薄膜の効果のバラツキを防止するとともに格子体に対する薄膜の効果を増大させることができる鉛蓄電池用格子体の製造法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために、本発明の鉛蓄電池用エキスパンド格子体の製造法は、鉛-カルシウム-錫（Pb-Ca-Sn）合金の連続铸造体の片面に鉛-錫（Pb-Sn）あるいは鉛-錫-アンチモン（Pb-Sn-Sb）合金の薄膜を重ね合わせ、これらを冷間圧延して薄膜と铸造体が一体化した鉛合金シートを作製した後、この鉛合金シートを前記薄膜が一体化された面から他面に向けてダイスまたはロータリーカッターでエキスパンド加工するものである。

【0011】

【作用】本発明の鉛蓄電池用エキスパンド格子体の製造法は、Pb-Ca-Sn合金の連続铸造体の片面にPb-SnまたはPb-Sn-Sb合金の薄膜を重ね合わせ、冷間圧延して一体化した鉛合金シートを作製した後、この鉛合金シートを薄膜が一体化された面から他面に向けてダイスまたはロータリーカッターでエキスパンド加工するので、ダイスやカッターが薄膜の一体化された面から他面に向けて切断を行い、その切断面を展開するにつれて、薄膜が本来、薄膜の付与されていない铸造体の切断面を包み込むように覆うため、薄膜の効果の範囲を拡大することができる。

【0012】また、このエキスパンド加工時に薄膜が連続铸造体に食い込むように密着するため、薄膜が連続铸造体上で部分的に剥離することもない。

【0013】したがって、本発明の製造法ではエキスパンド格子体における薄膜の効果の範囲を拡大できるとともに、薄膜の部分的な剥離による薄膜の効果のバラツキを防止することができるため、鉛蓄電池の電池特性のバラツキを防止することができる。

【0014】とくに、薄膜にPb-Ca-Sb合金を用いた場合には、Sbを含むために薄膜の延展性が乏しく

なり、薄膜と鋳造体の一体化は困難であったが、本発明の製造法では薄膜を鋳造体に食い込ませることにより薄膜と鋳造体の密着性を高め、薄膜が鋳造体から剥離することなく一体化させることができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照にしながら説明する。

【0016】図1に本発明の鉛蓄電池用エキスパンド格子体の製造法を示す。図1に示したように、本発明の鉛蓄電池用エキスパンド格子体の製造法はCaを0.07 wt %、Snを0.5 wt %含むPb-Ca-Sn合金の連続鋳造体1の片面に、Snを5.0 wt %、Sbを5.0 wt %含むPb-Sn-Sb合金の薄膜を重ね合わせてこれらを冷間圧延して薄膜と鋳造体が一体化した鉛合金シートを作製する。そしてこの鉛合金シートを前記薄膜が一体化された面から他面に向けてダイスまたはロータリーカッターでエキスパンド加工する。

【0017】これにより、薄膜2が鋳造体1の切断面を包み込むように覆って鋳造体1に食い込むため、薄膜の効果を拡大することができるとともに薄膜と鋳造体の密着性を高めることができる。

【0018】したがって、エキスパンド加工した鋳造体4の片面をエキスパンド加工した薄膜5が完全に被覆するので薄膜の剥離はなく、格子体における薄膜の効果のバラツキを防止することができる。

【0019】次に、本発明の製造法により作製したエキスパンド格子体を用いた鉛蓄電池と図2に示したような製造法により作製したエキスパンド格子体を用いた鉛蓄電池を各50個作製し、充放電サイクル寿命試験を行った。

【0020】ここで、電池は公称容量48Ah（5時間率）とし、充放電サイクル寿命試験は、40℃において充電を5Aの電流で5時間行い、放電を20Aの電流で1時間行ってこれを1サイクルとした。

【0021】充放電サイクル寿命試験の結果を図3に示す。図3の（B）に示したように、図2に示した製造法により作製したエキスパンド格子体を用いた鉛蓄電池では充放電サイクル寿命が150サイクルから350サイクルまで大きくばらついていた。しかし本発明の製造法により作製したエキスパンド格子体を用いた鉛蓄電池では、図3（A）に示すように充放電サイクル寿命は300～350サイクルにほぼ一定していた。

【0022】これは、本発明の鉛蓄電池用エキスパンド格子体の製造法では、Pb-Ca-Sn合金の鋳造体とPb-Sn-Sb合金の薄膜の密着性が高められ、格子体上での薄膜の部分的な剥離を防止することができたので、格子体における薄膜の効果のバラツキを防止することができ、充放電サイクル寿命特性のバラツキを低減することができたためと考えられる。

【0023】

【発明の効果】以上のように、本発明の鉛蓄電池用エキスパンド格子体の製造法では、鉛-カルシウム-錫（Pb-Ca-Sn）合金の連続鋳造体の片面に鉛-錫（Pb-Sn）あるいは鉛-錫-アンチモン（Pb-Sn-Sb）合金の薄膜を重ね合わせ、冷間圧延して鋳造体と薄膜が一体化した鉛合金シートを作製した後、この鉛合金シートを薄膜が一体化された面から他面に向けてダイスまたはロータリーカッターでエキスパンド加工することにより格子体を作製するものである。エキスパンド加工するときに薄膜が鋳造体の切断面を包み込むように覆って鋳造体に食い込むため、エキスパンド格子体上での薄膜の効果を増大させることができる。しかも加工時に薄膜の剥離を防止することができ、格子体上での薄膜の効果のバラツキを防止することができる。したがって、格子体における薄膜の効果のバラツキによる鉛蓄電池の特性のバラツキを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の鉛蓄電池用エキスパンド格子体の製造法を示す図

【図2】薄膜が付与されている面と反対の面からダイスまたはロータリーカッターでエキスパンド加工する製造法を示す図

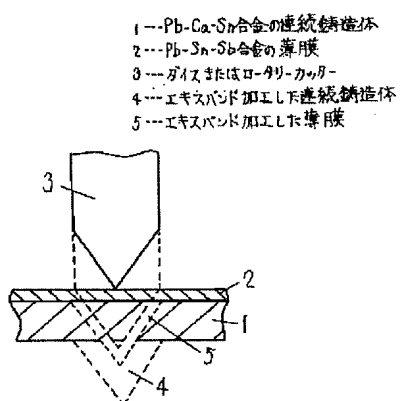
【図3】（A）本発明の製造法により作製したエキスパンド格子体を用いた鉛蓄電池のサイクル寿命特性を示す図

（B）従来の製造法により作製したエキスパンド格子体を用いた鉛蓄電池のサイクル寿命特性を示す図

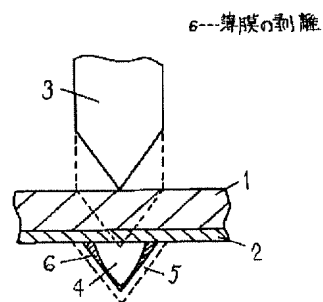
【符号の説明】

- 1 Pb-Ca-Sn合金の連続鋳造体
- 2 Pb-Sn-Sb合金の薄膜
- 3 ダイスまたはロータリーカッター
- 4 エキスパンド加工した連続鋳造体
- 5 エキスパンド加工した薄膜
- 6 薄膜の剥離

【図1】

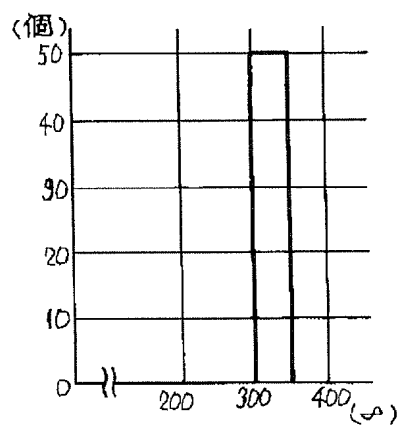


【図2】

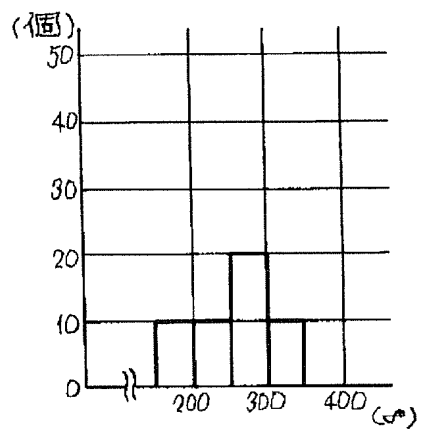


【図3】

(A)



(B)





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05275085 A**(43) Date of publication of application: **22.10.93**

(51) Int. Cl.

H01M 4/68
H01M 4/74(21) Application number: **04066781**(22) Date of filing: **25.03.92**

(71) Applicant:

**MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD**

(72) Inventor:

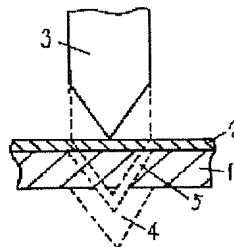
**ITAKAWA KAZUTOSHI
TAKAHASHI KATSUHIRO
SUZUI YASUHIKO****(54) MANUFACTURE OF GRID BODY FOR LEAD-ACID
BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent partial peeling of a thin film so as to enhance the effect of the thin film on a grid body when a lead alloy sheet is expand-worked with a die or a rotary cutter so as to form the grid body.

CONSTITUTION: A thin film 2 consisting of a Pb-Sn or a Pb-Sn-Sb alloy is overlapped onto one surface of a continuously cast body 1 of Pb-Ca-Sn alloy, followed by cold-rolling so as to prepare an integrated lead alloy sheet, and subsequently the lead alloy sheet is expand-worked extending from the surface where the thin film is integrated toward the other surface with a die or a rotary cutter 3.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

[Claim(s)]

[Claim 1] A thin film of a lead-tin (Pb-Sn) or lead-tin-antimony (Pb-Sn-Sb) alloy is piled up on one side of a continuous casting object of a lead-calcium tin (Pb-Ca-Sn) alloy, a manufacturing method of a lattice body for lead storage batteries which, on the other hand, boils this lead alloy sheet, turns it from a field where said thin film was unified, and carries out expanded processing by dice or a rotary cutter after producing a lead alloy sheet which cold-rolled these and a thin film and a cast body unified.

Cited document 1 (D1)

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is a thing especially about the manufacturing method of the expanded metal grating body of a lead storage battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] as the lattice body for the former and lead storage batteries -- lead-anti ****-** -- base (Pb-Sb-As), although the system alloy was used, By the cell which used this alloy for the lattice body, there are reduction of an electrolysis solution by a surcharge and a problem of the self-discharge by antimony (Sb), and a lead-calcium tin (Pb-Ca-Sn) system alloy came to be used as a lattice body in recent years.

[0003] Although the lead storage battery which used the Pb-Ca-Sn alloy for the lattice body can prevent reduction and self-discharge of an electrolysis solution compared with the lead storage battery which used the Pb-Sb-As alloy for the lattice body and it is suitable for maintenance free-ization, There was a problem in the cycle life property which performs the charge acceptance nature and the deep charge and discharge after overdischarge neglect.

[0004] The art of providing the layer which contains many Sn and Sb(s) on the surface of a lattice body in order to solve this problem although these causes are in a passive state film being generated by the interface of a lattice body and an active material is proposed. The thin film of a lead-tin (Pb-Sn) or lead-tin-antimony (Pb-Sn-Sb) alloy is specifically put on one side of the continuous casting object of a lead-calcium tin (Pb-Ca-Sn) system alloy, The lead alloy sheet which cold-rolled these and was unified is produced, expanded processing of this lead alloy sheet is carried out by the dice or a rotary cutter, and an expanded metal grating body is produced.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, one side of the continuous casting object of a Pb-Ca-Sn alloy was made to carry out the rolling unification of Pb-Sn or the Pb-Sn-Sb alloy in piles, and when the lattice body which carried out expanded processing of this was used for the cell, big variation had arisen in the battery characteristic.

[0006] It is possible to be a method as the method of expanded processing shows to drawing 2 as this cause.

[0007] Namely, as shown in drawing 2, after producing the lead alloy sheet which cold-rolled these on one side of the continuous casting object 1 of a Pb-Ca-Sn alloy in piles and in which the cast body and the thin film united the thin film 2 of Pb-Sn or a Pb-Sn-Sb alloy with it, Expanded processing is carried out by the dice or the rotary cutter 3 from the field where the field which unified the thin film 2 in this lead alloy sheet is opposite.

[0008] Thereby, on the surface of the cast body 4 which carried out expanded processing, the exfoliation 6 of the thin film 5 takes place at the time of expanded processing, and it is thought that the field where the thin film is not selectively unified on the surface of the lattice body was produced, and variation arose in the effect of the thin film in a lattice body.

[0009] This invention solves such SUBJECT and the thin film of Pb-Sn or a Pb-Sn-Sb alloy is piled up on one side of the continuous casting object of a Pb-Ca-Sn

alloy, When inserting a dice or a rotary cutter in the lead alloy sheet which unified these and producing an expanded metal grating body, while preventing the variation in the effect of the thin film by a thin film exfoliating from a lattice body, the manufacturing method of the lattice body for lead storage batteries which can increase the effect of a thin film over a lattice body is provided.

[0010]

[Means for Solving the Problem]In order to solve such SUBJECT, a manufacturing method of an expanded metal grating body for lead storage batteries of this invention, A thin film of a lead-tin (Pb-Sn) or lead-tin-antimony (Pb-Sn-Sb) alloy is piled up on one side of a continuous casting object of a lead-calcium tin (Pb-Ca-Sn) alloy, after producing a lead alloy sheet which cold-rolled these and a thin film and a cast body unified, from a field where said thin film was unified, on the other hand, this lead alloy sheet is boiled, is turned, and expanded processing is carried out by dice or a rotary cutter.

[0011]

[Function]The manufacturing method of the expanded metal grating body for lead storage batteries of this invention, The thin film of Pb-Sn or a Pb-Sn-Sb alloy is piled up on one side of the continuous casting object of a Pb-Ca-Sn alloy, since this lead alloy sheet is boiled on the other hand, is turned from the field where the thin film was unified and expanded processing is carried out by the dice or a rotary cutter, after cold-rolling and producing the unified lead alloy sheet, it can cut by the ability for a dice and a cutter to be alike on the other hand, and turn from the field where the thin film was unified, and for a wrap reason, the range of the effect of a thin film can be expanded so that the cutting plane of a cast body which develops the cutting plane and where it is alike, it takes and a thin film originally is not given for the thin film may be wrapped in.

[0012]In order to stick so that a thin film may eat into a continuous casting object at the time of this expanded processing, a thin film does not exfoliate selectively on a continuous casting object.

[0013]Therefore, in the manufacturing method of this invention, since the variation in the effect of the thin film by partial exfoliation of a thin film can be prevented while the range of the effect of the thin film in an expanded metal grating body is expandable, the variation in the battery characteristic of a lead storage battery can be prevented.

[0014]When a Pb-Ca-Sb alloy was especially used for a thin film, since Sb was included, the spread nature of the thin film became scarce and unification of a thin film and a cast body was difficult, but. It can be made to unify in the manufacturing method of this invention, without improving the adhesion of a thin film and a cast body and a thin film exfoliating from a cast body by making a thin film eat into a cast body.

[0015]

[Example]Hereafter, working example of this invention is described, making Drawings reference.

[0016]The manufacturing method of the expanded metal grating body for lead storage batteries of this invention is shown in drawing 1. As shown in drawing 1, the manufacturing method of the expanded metal grating body for lead storage batteries of this invention Ca 0.07wt%, Sn -- 0.5wt% -- one side of the continuous casting object 1 of the included Pb-Ca-Sn alloy -- Sn -- 5.0wt% and

Sb -- 5.0wt% -- the lead alloy sheet which piled up the thin film of the included Pb-Sn-Sb alloy, cold-rolled these, and the thin film and the cast body unified is produced. and from the field where said thin film was unified, on the other hand, this lead alloy sheet is boiled, is turned, and expanded processing is carried out by the dice or a rotary cutter.

[0017]Since this covers so that the thin film 2 may wrap in the cutting plane of the cast body 1, and it eats into the cast body 1, while the effect of a thin film is expandable, the adhesion of a thin film and a cast body can be improved.

[0018]Therefore, since the thin film 5 which carried out expanded processing of one side of the cast body 4 which carried out expanded processing covers thoroughly, there is no exfoliation of a thin film, and the variation in the effect of the thin film in a lattice body can be prevented.

[0019]Next, it produced each 50 lead storage batteries using the expanded metal grating body produced with the manufacturing method as shown in the lead storage battery using the expanded metal grating body produced with the manufacturing method of this invention, and drawing 2, and the charge-and-discharge cycle-life examination was done.

[0020]Here, the cell was set to nominal capacity 48Ah (five hour rates), and the charge-and-discharge cycle-life examination charged with the current of 5A in 40 **, discharged with the current of 20A for 1 hour for 5 hours, and made this one cycle.

[0021]The result of a charge-and-discharge cycle-life examination is shown in drawing 3. As shown in (B) of drawing 3, the charge-and-discharge cycle life differed in the lead storage battery using the expanded metal grating body produced with the manufacturing method shown in drawing 2 greatly from 150 cycles to 350 cycles. However, in the lead storage battery using the expanded metal grating body produced with the manufacturing method of this invention, as shown in drawing 3 (A), the charge-and-discharge cycle life was mostly fixed in 300 to 350 cycle.

[0022]This in the manufacturing method of the expanded metal grating body for lead storage batteries of this invention. Since the adhesion of the cast body of a Pb-Ca-Sn alloy and the thin film of a Pb-Sn-Sb alloy was improved and partial exfoliation of the thin film on a lattice body was prevented, The variation in the effect of the thin film in a lattice body can be prevented, and since the variation in charge-and-discharge cycle life property was reduced, it thinks.

[0023]

[Effect of the Invention]As mentioned above, in the manufacturing method of the expanded metal grating body for lead storage batteries of this invention. The thin film of a lead-tin (Pb-Sn) or lead-tin-antimony (Pb-Sn-Sb) alloy is piled up on one side of the continuous casting object of a lead-calcium tin (Pb-Ca-Sn) alloy, After producing the lead alloy sheet which was cold-rolled and the cast body and the thin film unified, since a lattice body is produced by, boiling this lead alloy sheet on the other hand, turning it from the field where the thin film was unified, and carrying out expanded processing by the dice or a rotary cutter, Since it covers so that a thin film may wrap in the cutting plane of a cast body and eats into a cast body when carrying out expanded processing, the effect of the thin film on an expanded metal grating body can be increased. And exfoliation of a thin film can be prevented at the time of processing, and the variation in the effect of the thin film on a lattice body can be prevented. Therefore, the variation in the characteristic of the lead storage battery by

the variation in the effect of the thin film in a lattice body can be prevented.

[Translation done.]